

JP-A-7-138421

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-138421

(43)Date of publication of application : 30.05.1995

(51)Int.Cl. C08L 23/10  
 B29C 45/00  
 B29C 49/06  
 C08K 3/34  
 C08K 5/00  
 C08L 21/00  
 C08L 23/16  
 // B29K 23:00  
 B29L 22:00

(21)Application number : 05-289143

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.11.1993

(72)Inventor : KATSUBE TORAICHI  
 KAKIHARA ICHIRO  
 MORI YUUKI

(54) RESIN COMPOSITION FOR HOLLOW TYPE INJECTION MOLDING AND  
 PRODUCTION OF MOLDING

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition consisting of a crystalline propylene- based polymer, a specific rubber, talc and a specific organic nucleating aid and remarkably reduced in thinning of the wall inducing the leakage of injected gas in gas injection molding and swelling phenomenon caused thereby.

CONSTITUTION: This resin composition is obtained by blending 100 pts.wt. of a resin component consisting of (A) 60-80wt.% of a crystalline propylene-based polymer having 23g/10min MFR [preferably an ethylene-propylene block copolymer having 4-10wt.% ethylene content], (B) 3-30wt.% of a rubber selected from an ethylene-propylene-based rubber, an ethylene.butene-1-based rubber, a styrene- butadiene-based rubber and a styrene- butadiene block copolymer-based rubber and (C) 5-30wt.% of talc having 5  $\mu$  m average particle diameter with (D) 0.01-3 pts.wt. of an organic compound having crystallization- promoting action [preferably sodium bis(4-tertiary butylphenyl) phosphate, etc.], and crystallization starting temperature of the composition shown when the melt of the composition is cooled at a rate of 150° C/min is 75° C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
 the examiner's decision of rejection or  
 application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

JP-A-7-138421

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-138421

(43) 公開日 平成7年(1995)5月30日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/10	L C B			
B 2 9 C 45/00		8823-4F		
49/06		7619-4F		
C 0 8 K 3/34	K E F			
5/00	K E G			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-289143	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成5年(1993)11月18日	(72) 発明者	勝部 寅市 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	柿原 一郎 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	森 勇樹 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 中空型物射出成形用樹脂組成物及び成形体の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 中空型物射出成形用材料として、結晶性ポリプロピレン／特定のゴム／タルク／有機系造核剤の4成分からなる特定割合の組成物（その熔融樹脂を急冷した時の結晶化開始温度が75℃以上を示す）および組成物を用いた中空型物射出成形体の成形方法である。

【効果】 ガス射出成形における成形品中へのガスの漏れ込みや膨れといった不具合な現象が大幅に軽減された中空型物射出成形品が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) MFRが3g/10分以上の結晶性プロピレン系重合体60～80重量%、(b) エチレン・プロピレン系ゴム、エチレン・ブテン-1系ゴム、スチレン・ブタジエン系ゴム、スチレン・ブタジエンブロック共重合体系ゴムの中から選ばれた少なくとも1種のゴム3～30重量%、および(c) 平均粒子径が5μ以下のタルク5～30重量%からなる樹脂成分100重量部に対して、(d) 結晶化促進作用を持つ有機化合物0.01～3重量部を配合した樹脂組成物であって、その溶融物を150℃/minの速度で冷却したとき、その結晶化開始温度が75℃以上である中空型物射出成形用樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の樹脂組成物の溶融体を型キャビティに注入した後、引き続きガス体を単独あるいは溶融樹脂と共に注入しつつ圧入して型キャビティを満たすことを特徴とする中空型物射出成形体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プラスチックの成形方法として中空型物射出成形体が得られる中空型物射出成形法(ガス射出成形法)に適したポリプロピレン系材料および該材料の中空型物射出成形体の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】中空型物射出成形法は金型内に充填した溶融樹脂中に窒素ガスを注入し、樹脂による保圧にかえてガスによって内部から効率の良い保圧をすることでヒケやソリを防ぐことができる。また、それ以外に積極的に中空部を設けて軽量化を計ったり、ガスの誘導路としてのガスチャンネルは、それを配置することによって樹脂の流動支援効果の他に補強効果が得られ製品剛性を向上させる効果がある。(例えば、特公昭48-41262号、特公昭57-14968号、特開平3-47171号公報)

一方、自動車部品などにポリプロピレン系材料は安価で、耐衝撃性、剛性、耐熱性などのバランスに優れた材料が得られることから多用されている。特に、ポリプロピレンとエチレン・プロピレン系ゴム、エチレン・ブテン-1系ゴム、ヤスチレン・ブタジエン系ゴムにタルク

を組み合わせた樹脂組成物は耐衝撃性、剛性、耐熱性などのバランスを取りやすい重要な材料として知られている。(例えば、特公昭60-3414号、特公昭61-1468号、特公平4-80060号、特公平4-63100号公報)

この中空型物射出成形法とポリプロピレン系材料を組み合わせ、例えば、自動車部品ではアシストグリップ、センタークラスター、メータークラスターやカウルグリル、バンパー、トランクボード、インスツルメントパネルなどに応用されている。しかしながら、この両者を組

み合わせて成形品を得ること事態が新しい技術の範疇にあり、当事者は新たな問題が起こる度にその解決に注力している。その中の大きな問題のひとつとして、例えば、自動車部品でも大型部品であるバンパーやインスツルメントパネルなどをポリプロピレン系材料で成形した場合に、ガス注入口やガスチャンネル部からその周辺樹脂部にガスの漏れ込みによるその部分の薄肉化やガスによる膨れ現象が発生しその部分の耐衝撃性が低くなった

り、商品価値が無くなったたりする。  
【0003】この注入ガスの周辺樹脂部への漏れ込みとそれに起因する膨れ現象は、樹脂の溶融体を型キャビティに注入した状態で、ガスを樹脂内に注入し型キャビティを満たし、中空型物射出成形体(成形品)を得る製法において発生しやすい。特に、型キャビティを満たすに不十分な樹脂量(謂ゆるショートショット状態)として中空率を高める場合や得ようとする成形品が薄肉で広い面積をもち、その面積に対してガス注入口が小さいものやガスチャンネル部が細長い場合においては、溶融樹脂が固まる前に型キャビティを満たすために注入ガスの圧力を高くし必要な量のガスを急激に送り込んだり、長い時間ガス圧力を掛け続けたりすると、周辺樹脂部へのガスの漏れ込みや膨れ現象が成形品に発現しやすい。従って、このような現象は、そのような条件が揃ったときに起こり易い現象である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、この注入ガスの漏れ込みによる薄肉化とそれに起因する膨れ現象を樹脂材料面から改良した中空型物射出成形用樹脂組成物および該組成物による中空型物射出成形体の製造方法を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、  
(a) MFRが3g/10分以上の結晶性プロピレン系重合体60～80重量%、(b) エチレン・プロピレン系ゴム、エチレン・ブテン-1系ゴム、スチレン・ブタジエン系ゴム、スチレン・ブタジエンブロック共重合体系ゴムの中から選ばれた少なくとも1種のゴム3～30重量%、および(c) 平均粒子径が5μ以下のタルク5～30重量%からなる樹脂成分100重量部に対して、  
(d) 結晶化促進作用を持つ有機化合物0.01～3重量部を配合した樹脂組成物であって、その溶融物を150℃/minの速度で冷却したとき、その結晶化開始温度が75℃以上である中空型物射出成形用樹脂組成物である。

【0006】更に、本発明は、(a) MFRが3g/10分以上の結晶性プロピレン系重合体60～80重量%、(b) エチレン・プロピレン系ゴム、エチレン・ブテン-1系ゴム、スチレン・ブタジエン系ゴム、スチレン・ブタジエンブロック共重合体系ゴムの中から選ばれた少なくとも1種のゴム3～30重量%、および(c)

平均粒子径が5 $\mu$ 以下のタルク5～30重量%からなる樹脂成分100重量部に対して、(d)結晶化促進作用を持つ有機化合物0.01～3重量部を配合した樹脂組成物であって、その溶融物を150℃/minの速度で冷却したとき、その結晶化開始温度が75℃以上である中空型物射出成形用樹脂組成物の溶融体を型キャビティに注入した後、引き続きガス体を単独あるいは溶融樹脂と共に注入しつつ圧入して型キャビティを満たすことを特徴とする中空型物射出成形体の製造方法である。

【0007】成分(a)は、MFRが3g/10分以上の結晶性プロピレン系重合体である。結晶性プロピレン系重合体としては、プロピレン単独重合体またはエチレン含有量が12重量%以下のエチレン・プロピレンブロック共重合体から選ばれる結晶性ポリプロピレン重合体である。好ましくはエチレン含有量が2～12重量%の耐衝撃性の良いエチレン・プロピレンブロック共重合体であり、さらに好ましくは4～10重量%のものである。

【0008】また、成分(a)のMFR(JIS-K7210、230℃、2.16kg荷重)は成形性と耐衝撃性の面から3～50g/10分が良く、また本発明の目的とするガス射出成形時の注入ガスの漏れ込みとそれに起因する膨れ現象を少なくするうえからも、大型成形品用には4～30g/10分が好ましい。成分(a)の結晶性の指標となるアイソタクチックインデックス値(ポリプロピレンの沸騰n-ヘプタン不溶分を重量%で表した値、以下IIと略す。)が、剛性や硬度等から80以上が好ましく、より好ましくは85以上、特に好ましくは90以上のものである。

【0009】成分(b)は、エチレン・プロピレン系ゴム、エチレン・ブテン-1系ゴム、スチレン・ブタジエン系ゴム、スチレン・ブタジエンブロック共重合体系ゴムの中から選ばれた少なくとも1種のゴムである。これらのゴムの結晶化度は好ましくは20%以下である。これらのゴムは成形品の耐衝撃性を改良する目的で使用する。一般にムーニー粘度で表示されるゴムの場合は、そのムーニー粘度(JIS-K6300、ML<sub>1+10</sub>、100℃)は20～200が良く、中でも大型成形品用には50～150が好ましい。また、スチレン・ブタジエンブロック共重合体系ゴムの場合は、MFRで0.1～30g/10分のものが好ましい。スチレン・ブタジエン系ゴム、スチレン・ブタジエンブロック共重合体系ゴムの結合スチレン量は10～60%、特に15～40%のものが目的とする成形性改良及び製品物性とのバランスに好適であり、更には耐光性改良には残余の不飽和結合を水素添加したものが好ましい。また、本発明の目的とするガス射出成形時の注入ガスの漏れ込みとそれに起因する膨れ現象を少なくするうえからも、なるべく溶融粘度の高いもの(すなわち、ムーニー粘度の高いもの、あるいはMFR値の小さいもの)が効果的である。

【0010】成分(c)はタルクであり、成形性を損なわせることなく、寸法精度を高めたり、線膨脹率を下げたり、製品の剛性や耐熱性などを高める成分として最も好ましく用いられる。このタルクの平均粒子径が5 $\mu$ 以下のものが好ましく、特に0.7～3 $\mu$ が好適である。これらの(a)、(b)、(c)からなる樹脂組成物の配合割合は、(a)/(b)/(c)=60～80/3～30/5～30重量%(合計100重量%)からなる。好ましくは(a)/(b)/(c)=65～75/5～25/10～30重量%(合計100重量%)、特に好ましくは(a)/(b)/(c)=65～75/5～20/15～27.5重量%(合計100重量%)である。

【0011】(a)、(b)、(c)からなる樹脂組成物の配合割合は、例えば自動車部品ではアシストグリップ、センタークラスター、メータークラスター、カウルグリル、バンパー、インスツルメントパネルなど用途や使用目的によって要求性能は異なるが、要求性能によって決められる。成分(d)は上記の(a)、(b)、(c)からなる溶融樹脂組成物を急激に冷却したとき、樹脂の結晶化開始温度を高めることが可能な有機化合物であり、成分(a)の結晶性樹脂の結晶化を促進する作用を持つ有機化合物である。このような作用を持つ化合物の代表的なものは、例えば、プラスチック・Vol.43, No.11, p.113に記載、あるいはそこに引用されているようなものであり、通常は造核剤と呼ばれており粉末状に加工されて市販されている。本発明においてこれらの中でより好ましくは、有機カルボン酸の金属塩、ジ・ベンジリデンソルビトール系化合物(通称、DBS、置換DBS)、芳香族燐酸金属塩、炭化水素系ポリマーの亜鉛化合物(商品名ブリファ-3881としてユニケマ・ジャパン(株)から販売されている亜鉛含有率が42～45%の有機系ポリマー)、芳香族カルボン酸のアルミニウム塩などが上げられる。中でも芳香族燐酸金属塩、芳香族カルボン酸のアルミニウム塩は少量の添加で効果的なものとして本発明に最も効果的な物である。芳香族燐酸金属塩の具体例としては、ビス(4-tert-ブチルフェニル)燐酸のナトリウム塩、カリウム塩およびリチウム塩、2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)燐酸のナトリウム塩、カリウム塩およびリチウム塩など、および2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)燐酸のナトリウム塩、カリウム塩およびリチウム塩などが上げられる。芳香族カルボン酸のアルミニウム塩の具体例としては、アルミニウム-ジ-p-tert-ブチル-モノヒドロキシ-安息香酸などが上げられる。

【0012】本発明では、これらの化合物が結晶性樹脂の結晶化速度を早めることにより、ガス射出成形時の注入ガスの漏れ込みとそれに起因する膨れ現象を少なくすることができた。より具体的には、本発明の樹脂組成物

中において、この熔融樹脂の組成物を $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$ というような実際の射出成形時における金型内の冷却速度に相当するような急激な冷却速度で冷やしたときに、その結晶化開始温度を $75^{\circ}\text{C}$ 以上に高めることができるような作用を持つ化合物であれば、本発明の主目的の注入ガスの漏れ込みと膨れ現象を押さえるのに極めて有効である。そのような効果を発現する化合物の配合量はできるだけ少量で下限はその意味では規定できないが、(a)、(b)、(c)100部に対して、0.01~3重量部が必要である。より効果的で副作用の少ない量としては、0.03~2重量部で、0.05~1重量部であれば好適である。これらの化合物(d)は単独またはその組み合わせのいずれであってもよい。

【0013】配合方法としては、射出成形に供するに当たって、(a)/(b)/(c)の材料(通常はペレット状にしたもの)に単にドライブレンドして供しても良いが、予め(a)/(b)/(c)の材料とともに均質に熔融混練した物(通常はペレット状にしたもの)をガス射出成形に供する事が好ましい。このようにして得られた樹脂組成物は通常の成形方法で成形したとき、製品要求物性上はその成形品物性がMFRで $2\sim 30\text{g}/10\text{分}$ 、 $23^{\circ}\text{C}$ のアイゾット値(ASTM・D256)が6以上、 $23^{\circ}\text{C}$ の曲げ弾性率の値(ASTM・D790)が $8000\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上あれば実用上十分な成形性と製品性能が得られる。

【0014】すなわち、前述の配合割合からなる(a)/(b)/(c)/(d)の少なくとも4成分からなる樹脂組成物であって、その熔融物を $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で冷却したとき、その結晶化開始温度が $75^{\circ}\text{C}$ 以上である組成物は中空型物射出成形法を用いた中空型物射出成形体の製造において、ガス射出成形時の注入ガスの漏れ込みとそれに起因する膨れ現象を少なくすることができ、その製品は実用上十分な成形性と製品物性を有する。

【0015】熔融樹脂組成物を $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で冷却したときの結晶化開始温度の測定方法について述べる。測定機は例えばPerkin Elmer社製品で型式は“DSC-7”である。この測定機の昇降温速度は $0.1^{\circ}\text{C}$ ステップで $0.1\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の範囲で可能であり、標準物質としてインジウムの転移温度(Onset)が $156.5\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ の精度で測定できる。測定に供する試料は、前述の構成成分からなる均質に熔融混練した樹脂組成物に熱を加えて数 $\mu$ 厚のフィルム状にしたものから、あるいは成形品から同様の厚さにスライスしたものから重量で $0.5\pm 0.2\text{mg}$ を採取

して用いる。試料の昇温速度は $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で行い、 $200^{\circ}\text{C}$ (このとき試料は熔融状態にある)に達したら3分間保持する。次いで $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で冷却する。この条件下での結晶化開始温度を求める。結晶化の開始温度(Onset)の求め方についてはJIS-K7121(9-2項)に記載されている。このようにして求めた本発明の樹脂組成物の結晶化開始温度測定値のバラツキは $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ の範囲内で得られる。

【0016】本発明の組成物にはこの他に、ポリエチレン樹脂を(b)成分の1/2重量%以下の量を新たに加えることで(b)成分を減らしても同様の性能を発現できる。その他、樹脂の加工性や性能向上を目的とした熱安定剤、光安定剤、滑剤、タルク以外の無機、有機の充填剤を本発明の目的とする効果を損なわない(結晶化開始温度で $75^{\circ}\text{C}$ 以上を発現する)範囲で配合することができる。さらには、有機あるいは無機の顔料を配合して更に商品化値を高めることも同様である。

【0017】

【実施例】評価に用いた成形品は、住友重工製SG220を改造してノズルから任意の量・圧力の窒素ガスを注入・回収できる中空型物射出成形機(ガス射出成形機)を用い、図1に示した幅 $500\times$ 長さ $200\times$ 厚さ $3.2$ (単位: mm)の平板の中央部分に径 $13\phi\times$ 長さ $420$ のリップ構造を持つ製品図(容積 $=345\text{cm}^3$ )を堀込んだ射出成形用金型をモデル金型として使用し、シリンダー温度は $190/210/220/230^{\circ}\text{C}$ (ノズル部)、スクリュウ回転は最大回転数の20%、金型設定温度は変数、樹脂充填速度は最大速度の35%とし、窒素ガスの注入時期は、所定量(変数)の樹脂を型内に射出後ただちに行った。その圧力は $175\text{kg}/\text{G}$ であり注入時間を変数とした。所定量の窒素ガスを注入した後、ガスをノズル部から回収する迄の時間(圧力保持時間)を変数とした。樹脂注入から製品取り出し迄の冷却時間は80秒、休止15秒とした。

【0018】これらの成形条件は膨れの発生し易い条件をあえて揃えたものであり、かつ膨れテスト条件(ランク別)数値の大きい値のものほど厳しい条件下で行ったことを表す。表1にその条件(変数部分のみ)をまとめて示した。また製品外観(膨れの発生)判定用のサンプリングは型温度が安定した状態から10ヶとし、この成形品について膨れの発生した割合(%)を評価点として表した。尚、注入ガスの漏れ込みの評価については膨れの発生とはほぼ比例関係にある。

【0019】

【表1】

	条件1	条件2	条件3
注入樹脂量(*1)	86	85	84
ガス注入時間(秒)	10	15	20
ガス圧保持時間(秒)	65	70	75
金型設定温度(℃)	35	50	50

(\*1): 注入樹脂量(%) = (樹脂注入容量(cc) ÷ 金型内容積(cc)) × 100(%)

【0020】

【実施例1～6、比較例1～6】成分(a)の結晶性ポリプロピレンとして、PP1(MFR=6、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=8.8$ 、エチレン含有率が7重量%のエチレン・プロピレンブロックポリマー)、PP2(MFR=6、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=9.6$ のポリプロピレンホモポリマー)を用いた。成分(b)のゴムとして、SB1(スチレン含有率が20重量%、MFR=0.5の水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体系ゴム)(旭化成・タフテックH1071)、EP1(プロピレン含有率が27重量%、 $\eta_{sp}/c$ 粘度=70のエチレン・プロピレン共重合ゴム)(日本合成ゴム・EP07P)を用いた。成分(c)のタルクとして、白色度が90、平均粒径が約2 $\mu$ (粒度分布: ~1 $\mu$ =約20%、1~3 $\mu$ =約51%、3~5 $\mu$ =約16%、5~10 $\mu$ =約13%)を用いた。

【0021】PP/ゴム/タルクの配合割合は表2に示\*

	PP1	PP2	SB1	EP1	タルク	造核剤
比較例1	80	—	—	15	5	無し
実施例1	80	—	—	15	5	有り
比較例2	60	10	—	20	10	無し
実施例2	60	10	—	20	10	有り
比較例3	—	60	—	30	10	無し
実施例3	—	60	—	30	10	有り
比較例4	75	—	10	—	15	無し
実施例4	75	—	10	—	15	有り
比較例5	65	—	10	10	15	無し
実施例5	65	—	10	10	15	有り
比較例6	78	—	5	—	17	無し
実施例6	78	—	5	—	17	有り

【0024】

※ ※【表3】

	曲げ弾性率	Izod 衝撃値	結晶化 開始温度	膨れ発生率(%) 条件1 条件2
比較例1	12200	不折	72	60 100
実施例1	13500	不折	76	0 0
比較例2	14500	不折	72	60 100
実施例2	15100	不折	77	0 0
比較例3	11300	10	73	60 100
実施例3	12500	10	79	0 0
比較例4	18100	不折	72	80 100
実施例4	19000	不折	77	0 0
比較例5	14200	不折	72	80 100
実施例5	15000	不折	77	0 0
比較例6	21100	15	72	100 100
実施例6	22000	15	77	0 0

(備考) 曲げ弾性率の単位:  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、Izodの衝撃値の単位  
(23℃/−30℃):  $\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$   
結晶化開始温度(Onset値)℃

【0025】

【実施例7～14、比較例7～14】実施例1に記載し

とした。その他イルガノックス1010(チバガイギー製)とステアリン酸マグネシウムをPP/ゴム/タルクの合計100重量部に対して全組成にそれぞれ0.2重量部加え、また実施例については造核剤としてNA-11(2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)燐酸のナトリウム塩)(アデカア-ガス製・マークNA11)を0.2部さらに加えた。

【0022】これらを予めヘンシェルミキサーを用いて攪拌・混合し、次いで二軸混練押出機を用いて均一な組成となるよう溶融混練し、ペレット化した。この組成物の一般的な物性は表3に示した。またこれらの材料をモデル金型を使ったガス射出成形に供し、その膨れテストの結果と、その成形品から切り出して測定した結晶化の開始温度(Onset値)を合わせて表3に示した。

【0023】

【表2】

たものと同じのPP1、SB1、EP1、タルクからなる材料で配合比を表4に示した。その他イルガノックス

1010とステアリン酸マグネシウムを実施例1と同様に加えた。また実施例については造核剤としてNA-11またはA1-Nc(アルミニウム-ジ-*n*-ブチル-モノヒドロキシ-安息香酸)(シェル化学製・ALP TBA)のいずれかを0.2部加えた。

【0026】他の条件は実施例1と同じである。この組成物の物性は表5に示した。またこれらの材料をモデル金型を使ったガス射出成形に供し、その膨れテストの結果

\*果と、その成形品から切り出して測定した結晶化の開始温度(Onset値)を表5に示した。比較例は造核剤を含まない系である。その結果、樹脂組成物の結晶化の開始温度が75℃以上であれば注入ガスの漏れ込みや膨れといった不良現象が格段に改善されたことが分かる。

【0027】

【表4】

	PP1	SB1	EP1	タルク	造核剤の種類
比較例7	75	5	—	20	無し
実施例7	75	5	—	20	A1-Nc
比較例8	70	10	—	20	無し
実施例8	70	10	—	20	A1-Nc
比較例9	65	5	10	20	無し
実施例9	65	5	10	20	A1-Nc
比較例10	60	10	10	20	無し
実施例10	60	10	10	20	A1-Nc
比較例11	70	5	—	25	無し
実施例11	70	5	—	25	NA-11
比較例12	65	5	5	25	無し
実施例12	65	5	5	25	NA-11
比較例13	65	5	—	30	無し
実施例13	65	5	—	30	NA-11
比較例14	60	10	—	30	無し
実施例14	60	10	—	30	A1-Nc

【0028】

※ ※ 【表5】

	曲げ弾性率	Izod 衝撃値	結晶化 開始温度	膨れ発生率(%) 条件1	条件2
比較例7	22700	16	72	60	100
実施例7	23200	16	79	0	0
比較例8	20300	不折	73	70	100
実施例8	21000	不折	79	0	0
比較例9	18000	不折	73	70	100
実施例9	18500	不折	78	0	0
比較例10	15600	不折	73	80	100
実施例10	16000	不折	76	0	0
比較例11	25200	17	73	50	100
実施例11	25800	16	77	0	0
比較例12	25700	不折	72	70	100
実施例12	26100	不折	78	0	0
比較例13	27700	19	73	50	100
実施例13	28100	18	78	0	0
比較例14	24400	不折	73	60	100
実施例14	25000	不折	78	0	0

(備考) 曲げ弾性率の単位:  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、Izodの衝撃値の単位  
(23℃/−30℃):  $\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$   
結晶化開始温度(Onset値): °C

【0029】

【実施例15~26、比較例15~19】成分(a)の結晶性ポリプロピレンとして、PP3(エチレン含有率が5.5モル%、MFR=10、 $\eta_{sp}/c=92$ のエチレン・プロピレンブロックポリマーを用いた。ゴムとしてSB2(スチレン含有率が30重量%、MFR=5)(旭化成・タフテックH1041)、およびEP3(プロピレン含有率が50重量%、ムーニー粘度=120のエチレン・プロピレン共重合ゴム)(エニケム製・CO059)を用いた。造核剤として、EC-1(ジ・ベンジリデンソルビトール系のEC-1)(イーシー化学製)、G-MD(EC-1をメチル置換タイプのゲルオールMD)(新日本理化学製)、P3881(亜鉛系のプリファ

ー3881)(ユニケマ・ジャパン販売)を用いた、その他のタルクおよびイルガノックス1010とステアリン酸マグネシウムを実施例1と同様に加えた。造核剤の配合割合は表6に示した。これらを予めヘンシェルミキサーを用いて攪拌・混合し、次いで二軸混練押し出し機を用いて均一な組成となるよう溶融混練し、ペレット化した。この組成物の一般的な物性は表7に示した。またこれらの材料をモデル金型を使ったガス射出成形に供し、その膨れテストの結果と、その成形品から切り出して測定した結晶化の開始温度(Onset値)を表7に示した。

【0030】この結果では芳香族燐酸金属塩のひとつである2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*n*-ブチ

ルフェニル) 燐酸のナトリウム塩と芳香族カルボン酸金 \* [0031]  
 属塩のひとつであるアルミニウム-ジ-*p*-*t*ブチルー [表6]  
 モノヒドロキシ-安息香酸は少量で効果が高かった。 \*

		PP3	SB2	EP2	タルク	造模剤	
						種類	配合量
比較例15	15	75	5	—	20	無し	0
比較例16	16	75	5	—	20	EC-1	0.2
比較例17	17	75	5	—	20	G-MD	0.2
実施例16	16	75	5	—	20	G-MD	1.0
実施例17	17	75	5	—	20	NA-11	0.1
実施例18	18	75	5	—	20	AL-NC	0.1
実施例19	19	75	5	—	20	P3881	1.0
比較例18	18	70	7	—	23	無し	0
実施例20	20	70	7	—	23	AL-NC	0.03
実施例21	21	70	7	—	23	AL-NC	0.05
実施例22	22	70	7	—	23	AL-NC	0.1
実施例23	23	70	7	—	23	NA-11	0.3
比較例19	19	70	7	—	23	無し	0
実施例24	24	70	10	10	10	AL-NC	0.2
実施例25	25	70	10	10	10	NA-11	0.2
実施例26	26	70	10	10	10	併用	0.2

(備考) AL-NCとNA-11の併用は重量比で1:1である。

[0032]

[表7]

		結晶化 開始温度	膨れ発生率 (%)		
			条件1	条件2	条件3
比較例15	15	72	80	100	100
比較例16	16	72	80	100	100
比較例17	17	73	80	100	100
実施例16	16	75	0	40	100
実施例17	17	77	0	0	30
実施例18	18	79	0	0	20
実施例19	19	78	0	30	70
比較例18	18	72	80	100	100
実施例20	20	75	0	60	100
実施例21	21	75	0	40	100
実施例22	22	80	0	0	20
実施例23	23	82	0	0	20
比較例19	19	72	60	90	100
実施例24	24	81	0	0	0
実施例25	25	81	0	0	0
実施例26	26	81	0	0	0

[0033]

【実施例27、比較例20】実施例22および比較例18に記載した樹脂組成物を、実際の乗用車インストルメント・パネル製品形状とほぼ同じデザイン・寸法でガス射出成形用にガスチャンネルを掘込んだインストルメント・パネル・ガス射出成形用金型(ZAS型)を用いて、ガス射出成形を実施した。成形条件として、シリンダー温度は200/210/220/230/220℃(ノズル部)、スクリュウ回転は52rpm、金型設定温度40℃、樹脂充填速度は60%、射出10秒、窒素ガスの注入時期は、所定量の樹脂を型内に射出後ただちに行った。その圧力は145kg/Gであり注入時間を10秒とした。所定量の窒素ガスを注入した後、ガスをノズル部から回収する迄の時間(圧力保持時間)を25秒とした。樹脂注入から製品取り出し迄の冷却時間は50秒とした。これによって得られた成形品のそれぞれ20ヶについての外観は実施例22の樹脂組成物を用いた系はガスの漏れ込みも少なく実用上はなんら問題点はな

かったが、比較例18を用いた系はいずれもガスの漏れ込み面積が広く、かつ3~5ヶ所に膨れが見られ製品としては実用に供し得ないものであった。

[0034]

【実施例28、比較例21】実施例25および比較例19に記載した樹脂組成物を、実際の乗用車バンパー製品形状とほぼ同じデザイン・寸法でガス射出成形用にガスチャンネルを掘込んだガス射出成形用バンパー金型を用いて、ガス射出成形を実施した。成形条件として、シリンダー温度は190/200/220/230/220℃(ノズル部)、金型設定温度40℃、樹脂充填速度は60%、射出10秒、窒素ガスの注入時期は、所定量の樹脂を型内に射出後ただちに行った。その圧力は175kg/Gであり注入時間を10秒とした。所定量の窒素ガスを注入した後、ガスをノズル部から回収する迄の時間(圧力保持時間)を35秒とした。樹脂注入から製品取り出し迄の冷却時間は70秒とした。これによって得られた成形品のそれぞれ20ヶについての外観は実施例28の樹脂組成物を用いた系はガスの漏れ込みも少なく実用上はなんら問題点はなかったが比較例21を用いた系はいずれもガスの漏れ込み面積が広く、かつ5~6ヶ所に膨れが見られ製品としては実用に供しえないものであった。

[0035]

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、広い成形条件範囲下でのガス射出成形においても膨れ現象は発生せず、かつガスの漏れ込みも少なく実用上はなんら支障のない製品が得られ、ガス射出成形用材料として好適である。すなわち、中空型物射出成形法を用いた中空型物射出成形体の製造において、ガス射出成形時の注入ガスの漏れ込みとそれに起因する膨れ現象を少なくすることができ、その製品は実用上十分な成形性と製品物性を有する。

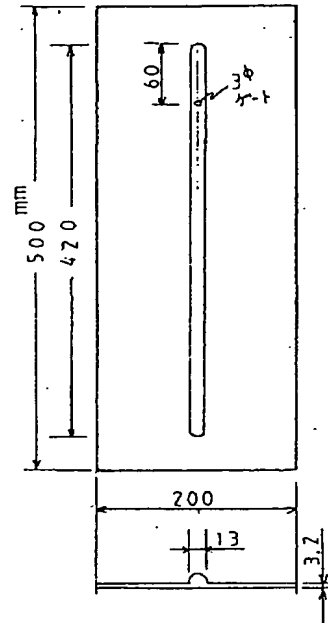


【図面の簡単な説明】

\* ル金型図である。

【図 1】 本発明の実施例に用いた射出成形用金型をモデル \*

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 21/00

23/16

L C E

// B 2 9 K 23:00

B 2 9 L 22:00